

01.7.2004

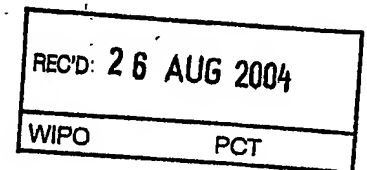
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 7 月 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 9 0 0 2 2
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 9 0 0 2 2]



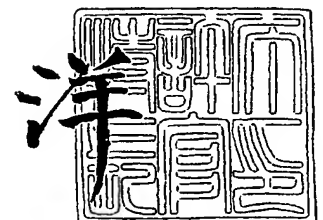
出 願 人
Applicant(s): 富士電機画像デバイス株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 02P00896

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 5/05

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社
 会社内

 【氏名】 関根 伸行

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式
 会社内

 【氏名】 黒田 昌美

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県松本市筑摩四丁目 1 8 番 1 号 富士電機画像デバ
 イス株式会社内

 【氏名】 大倉 健一

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県松本市筑摩四丁目 1 8 番 1 号 富士電機画像デバ
 イス株式会社内

 【氏名】 上野 芳弘

【特許出願人】

 【識別番号】 399045008

 【氏名又は名称】 富士電機画像デバイス株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100096714

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 本多 一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100096161

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 敬子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026516

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9908305

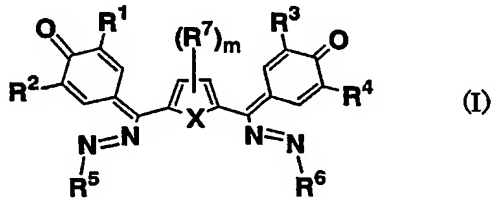
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規キノン化合物、電子写真用感光体および電子写真装置

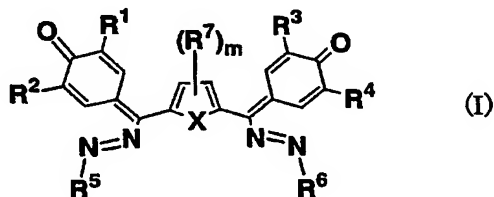
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I)、



(式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1～12 のアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、 R^5 および R^6 は、同一または異なって、置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環基を表し、 R^7 は置換基を有してもよい炭素数 1～12 のアルキル基を表し、 X は硫黄原子または酸素原子を表し、 m は 0～2 の整数を表し、置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数 1～6 のアルキル基、アリール基、炭素数 1～6 のハロゲン化アルキル基、または炭素数 1～6 のアルコキシ基を表す) で示される構造を有することを特徴とする新規キノン化合物。

【請求項 2】 導電性基体上に電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を設けた電子写真用感光体において、該感光層が、下記一般式 (I)、



(式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1～12 のアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、 R^5 および R^6 は、同一または異なって、置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環基を表し、 R^7 は置換基を有してもよい炭素数 1～12 のアルキル基を表し、 X は硫黄原子または酸素原子を表し、 m は 0～2 の整数を表し、置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数 1

～6のアルキル基、アリール基、炭素数1～6のハロゲン化アルキル基、または炭素数1～6のアルコキシ基を表す)で示される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項3】 前記感光層が単層型感光層である請求項2記載の電子写真用感光体。

【請求項4】 請求項2または3記載の電子写真用感光体を備え、かつ、正帯電プロセスにて帯電プロセスを行うことを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規キノン化合物に関し、詳しくは、電子写真用感光体（以下、単に「感光体」とも称する）等の電子輸送物質として有用な新規キノン化合物に関する。また、本発明は電子写真用感光体および電子写真装置に関し、詳しくは、導電性基体上に有機材料を含む感光層を設けた、電子写真方式のプリンター、複写機などに用いられる電子写真用感光体および電子写真装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来は、電子写真用感光体の感光層として、セレンまたはセレン合金などの無機光導電性物質、酸化亜鉛あるいは硫化カドミウムなどの無機光導電性物質を樹脂結着剤中に分散させたものが用いられてきた。近年では、有機光導電性物質を用いた電子写真用感光体の研究が進み、感度や耐久性などが改善されて実用化されているものもある。

【0003】

また、感光体には、暗所で表面電荷を保持する機能と、光を受容して電荷を発生する機能と、同じく光を受容して電荷を輸送する機能とが必要であるが、一つの層でこれらの機能を併せ持った、いわゆる単層型感光体と、主として電荷発生に寄与する層と暗所での表面電荷の保持および光受容時の電荷輸送に寄与する層とに機能分離した層を積層した、いわゆる積層型感光体とがある。

【0004】

これらの感光体を用いた電子写真法による画像形成には、例えば、カールソン方式が適用される。この方式での画像形成は、暗所での感光体へのコロナ放電による帯電と、帯電された感光体表面上への原稿の文字や絵などの静電潜像の形成と、形成された静電潜像のトナーによる現像と、現像されたトナー像の紙などの支持体への定着とにより行われ、トナー像転写後の感光体は、除電、残留トナーの除去、光除電などを行った後、再使用に供される。

【 0 0 0 5 】

実用化されている有機感光体は、無機感光体に比べ、可とう性、膜形成性、低コスト、安全性などの利点があり、材料の多様性から、さらに感度、耐久性などの改善が進められている。

【 0 0 0 6 】

有機感光体のほとんどは、電荷発生層と電荷輸送層とに機能を分離した積層型の有機感光体である。一般に、積層型有機感光体は、導電性基体上に、顔料や染料などの電荷発生物質を含む電荷発生層と、ヒドラゾンやトリフェニルアミンなどの電荷輸送物質を含む電荷輸送層とを順に形成したものであり、電子供与性である電荷輸送物質の性質上、正孔移動型となり、感光体表面を負帯電したときに感度を有する。ところが負帯電型では、正帯電型に比べて帯電時に用いるコロナ放電が不安定であり、また、オゾンや窒素酸化物などを発生させるために、これらが感光体表面に吸着して、物理的、化学的劣化を引き起こしやすく、さらに、環境を悪化するという問題がある。このような点から、感光体としては負帯電型感光体よりも使用条件の自由度の大きい正帯電型感光体の方が、その適用範囲が広く有利である。

【 0 0 0 7 】

そこで、正帯電型で使用するために、電荷発生物質と電荷輸送物質とを同時に樹脂バインダに分散させて単層の感光層として使用する方法が提案されており、一部実用化されている。しかし、単層型感光体は高速機に適用するには感度が十分ではなく、また、繰り返し特性などの点からもさらに改良が必要である。

【 0 0 0 8 】

また、高感度化を目的として機能分離型の積層構造とするため、電荷輸送層上

に電荷発生層を積層して感光体を形成し、正帯電型で使用方法も考えられるが、この方式では、電荷発生層が表面に形成されるため、コロナ放電、光照射、機械的摩耗などにより、繰り返し使用時における安定性などに問題が生ずる。この場合、電荷発生層の上にさらに保護層を設けることも提案されているが、機械的摩耗は改善されるものの、感度などの電気特性の低下を招くなどの問題は解消されていない。

【0009】

さらに、電荷発生層上に電子輸送性の電荷輸送層を積層して感光体を形成する方法も提案されている。

【0010】

電子輸送性の電荷輸送物質としては、例えば、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノンなどが知られているが、この物質は発ガン性があることから、安全上問題がある。また、その他、特許文献1～特許文献4などではシアノ化合物やキノン系化合物などが提案されているが、実用化に十分な電子輸送能を有するものは得られていなかった。

【0011】

さらには、例えば、特許文献5～15、非特許文献1～4等において、数多くの電子輸送物質やこれを用いた電子写真用感光体が提案、記載され、注目を浴びるようになってきている。また、単層型感光層中に、例えば、特許文献16～特許文献20に記載されているような正孔輸送物質および電子輸送物質を組み合わせ用いた感光体が高感度であるとして着目され、一部実用化されている。

【0012】

これに対し、本発明者らはこれまでに、優れた電子輸送性を有する物質を含有する感光体を種々提案している（例えば、特許文献21～特許文献24などに記載）。

【0013】

【特許文献1】

特開平1-206349号公報

【特許文献2】

特開平 6-59483 号公報

【特許文献 3】

特開平 9-190002 号公報

【特許文献 4】

特開平 9-190003 号公報

【特許文献 5】

特開平 4-360148 号公報

【特許文献 6】

特開平 3-290666 号公報

【特許文献 7】

特開平 5-92936 号公報

【特許文献 8】

特開平 9-151157 号公報

【特許文献 9】

特開平 5-279582 号公報

【特許文献 10】

特開平 7-179775 号公報

【特許文献 11】

特開平 10-73937 号公報

【特許文献 12】

特開平 4-338760 号公報

【特許文献 13】

特開平 1-230054 号公報

【特許文献 14】

特開平 8-278643 号公報

【特許文献 15】

特開 2001-222122 号公報

【特許文献 16】

特開平 5-150481 号公報

【特許文献 17】

特開平 6-130688 号公報

【特許文献 18】

特開平 9-281728 号公報

【特許文献 19】

特開平 9-281729 号公報

【特許文献 20】

特開平 10-239874 号等公報

【特許文献 21】

特開 2000-75520 号公報

【特許文献 22】

特開 2000-199979 号公報

【特許文献 23】

特開 2000-143607 号公報

【特許文献 24】

特開 2001-142239 号公報

【非特許文献 1】

電子写真学会誌 Vol. 30, p266~273 (1991)

【非特許文献 2】

Pan-Pacific Imaging Conference /
Japan Hardcopy'98 July 15-17, 1998 JA
HALL, Tokyo, Japan 予稿集 p207-210

【非特許文献 3】

Japan Hardcopy'97 論文集 1997 年 7 月 9 日、
10 日、11 日 JA ホール (東京・大手町) p21-24

【非特許文献 4】

Japan Hardcopy'92 論文集 1992 年 7 月 6 日、
7 日、8 日 JA ホール (東京・大手町) p173-176

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、近年の高感度感光体に対する要請から、より優れた電子輸送性を有する新たな電荷輸送物質を用いることにより、高性能の感光体を実現することが求められていた。

【0015】

そこで本発明の目的は、電子写真用感光体用途に有用な電子輸送能に優れた化合物を提供することにある、また、かかる新規な有機材料を感光層中に電荷輸送物質として用いることにより、高感度な複写機用およびプリンター用の正帯電型電子写真用感光体およびそれを用いた電子写真装置を提供することにある。

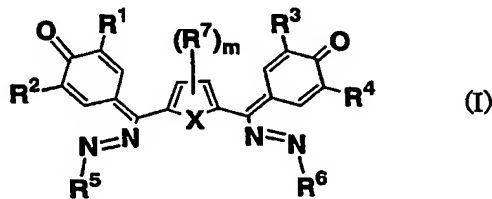
【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために各種有機材料について鋭意検討した結果、以下に示す一般式 (I) で示される特定の電子輸送性を有する化合物を電荷輸送物質として使用することにより、正帯電で使用可能な高感度感光体を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】

即ち、上記課題を解決するために、本発明は、下記一般式 (I)、

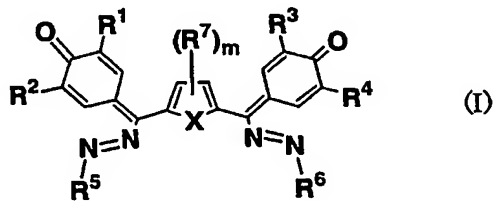


(式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～12のアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、 R^5 および R^6 は、同一または異なって、置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環基を表し、 R^7 は置換基を有してもよい炭素数1～12のアルキル基を表し、Xは硫黄原子または酸素原子を表し、mは0～2の整数を表し、置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1～6のアルキル基、アリール基、炭素数1～6のハロゲン化アルキル基、または炭素数1～6のアルコキシ基を表す) で示される構造を有することを特徴とする

新規キノン化合物である。

【0018】

また、上記課題を解決するために、本発明は、導電性基体上に電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を設けた電子写真用感光体において、該感光層が、下記一般式 (I)、



(式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～12のアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、 R^5 および R^6 は、同一または異なって、置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環基を表し、 R^7 は置換基を有してもよい炭素数1～12のアルキル基を表し、Xは硫黄原子または酸素原子を表し、mは0～2の整数を表し、置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1～6のアルキル基、アリール基、炭素数1～6のハロゲン化アルキル基、または炭素数1～6のアルコキシ基を表す)で示される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする電子写真用感光体である。

【0019】

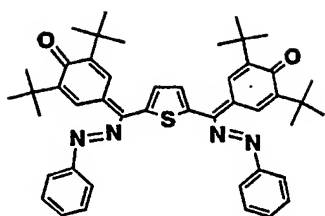
【発明の実施の形態】

前記一般式 (I) で示される化合物の具体例を、下記の構造式 (I-1) ～ (I-40) にて示すが、本発明においては、これらの化合物に限定されるものではない。なお、下記の具体例中の

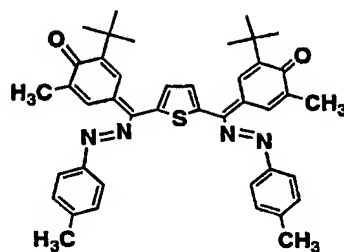


はt-ブチル基を表す。

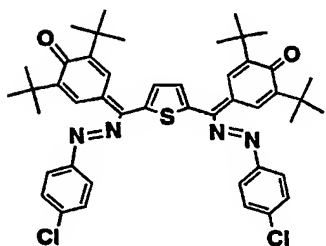
【0020】



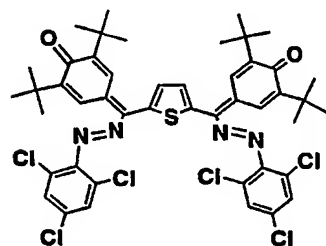
(I-1)



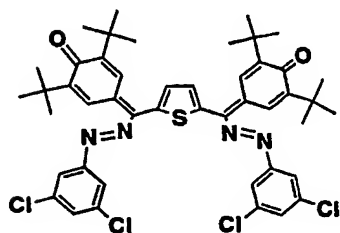
(I-2)



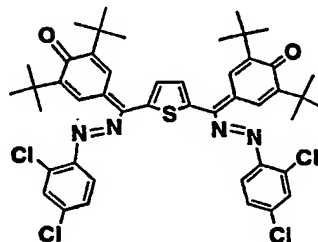
(I-3)



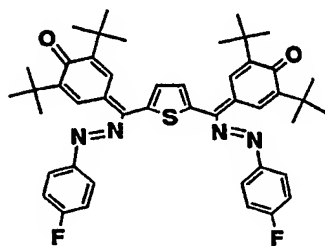
(I-4)



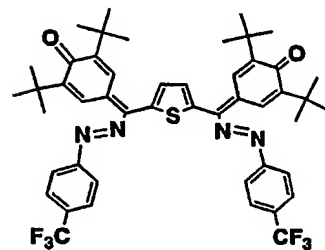
(I-5)



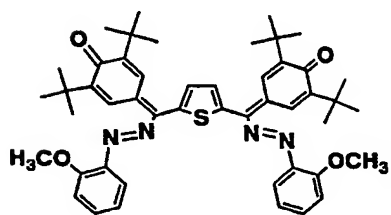
(I-6)



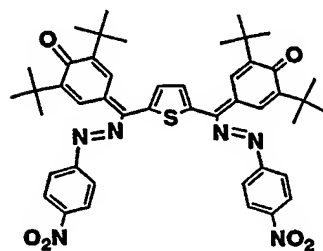
(I-7)



(I-8)

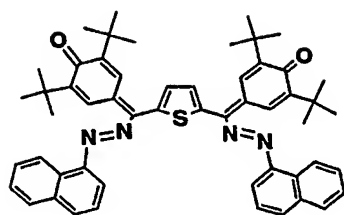


(I-9)

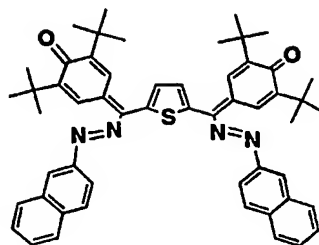


(I-10)

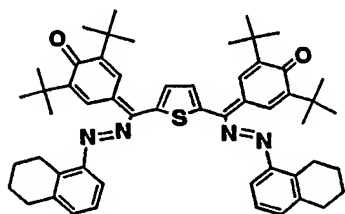
【0021】



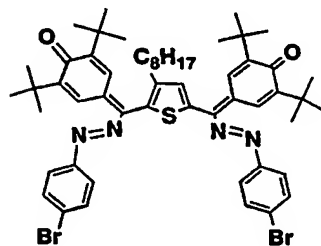
(I-11)



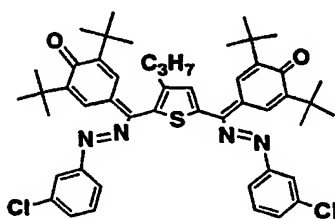
(I-12)



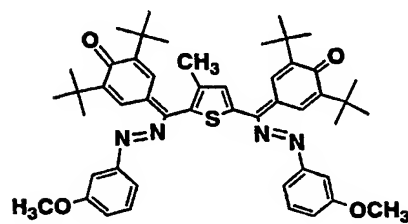
(I-13)



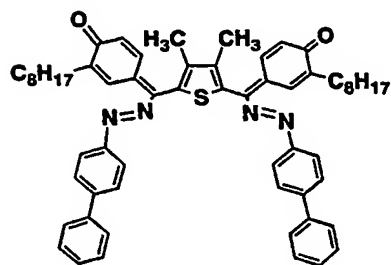
(I-14)



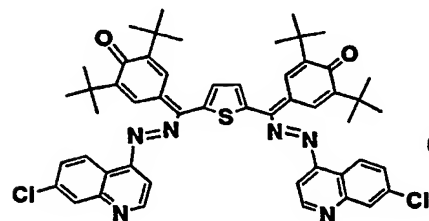
(I-15)



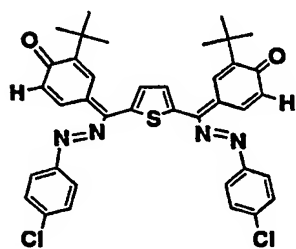
(I-16)



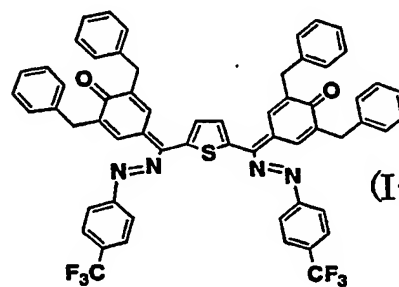
(I-17)



(I-18)

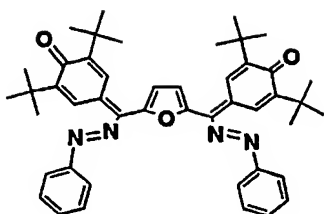


(I-19)

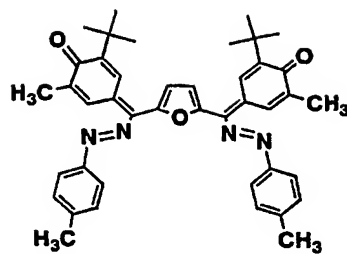


(I-20)

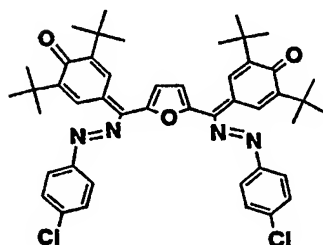
【0022】



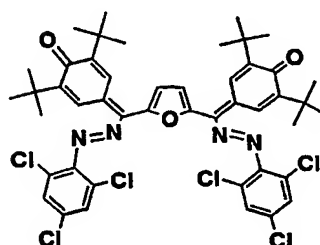
(I-21)



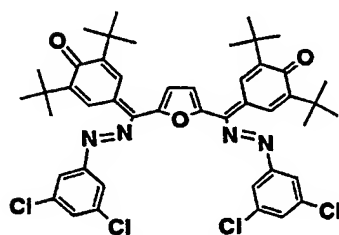
(I-22)



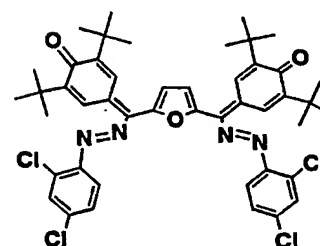
(I-23)



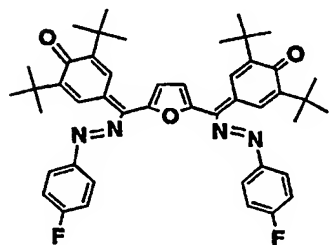
(I-24)



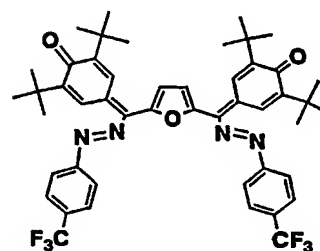
(I-25)



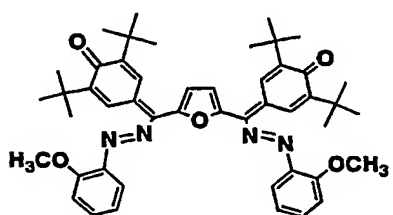
(I-26)



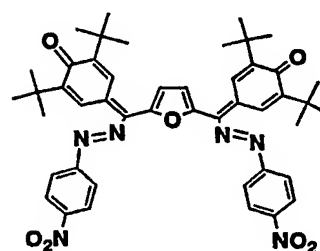
(I-27)



(I-28)

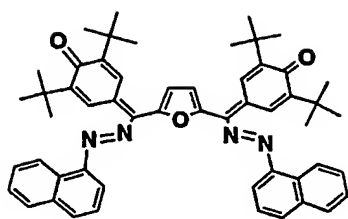


(I-29)

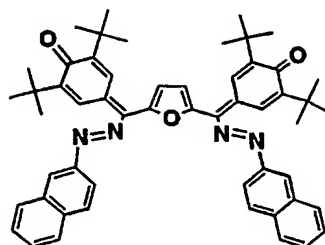


(I-30)

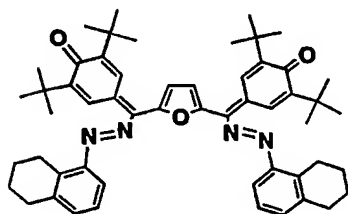
【0023】



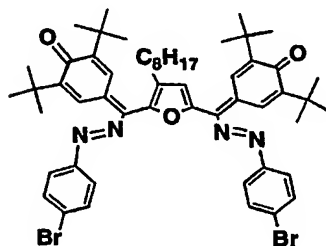
(I-31)



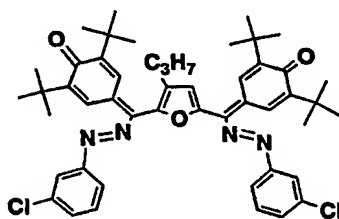
(I-32)



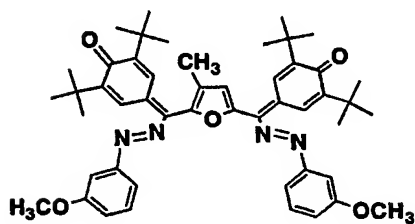
(I-33)



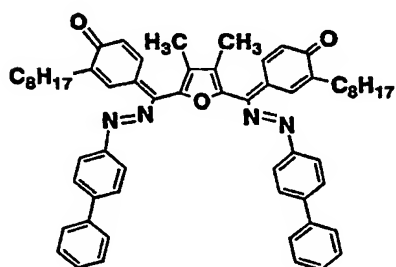
(I-34)



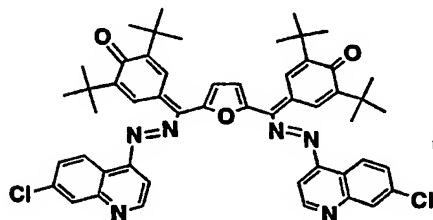
(I-35)



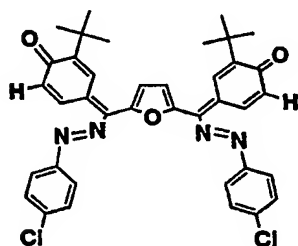
(I-36)



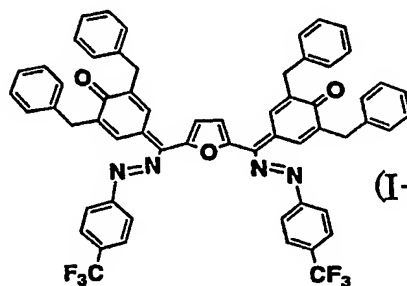
(I-37)



(I-38)



(I-39)



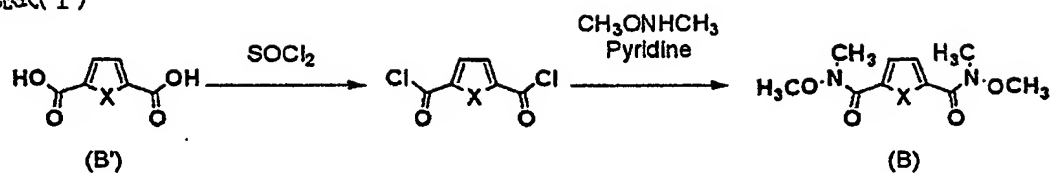
(I-40)

【0024】

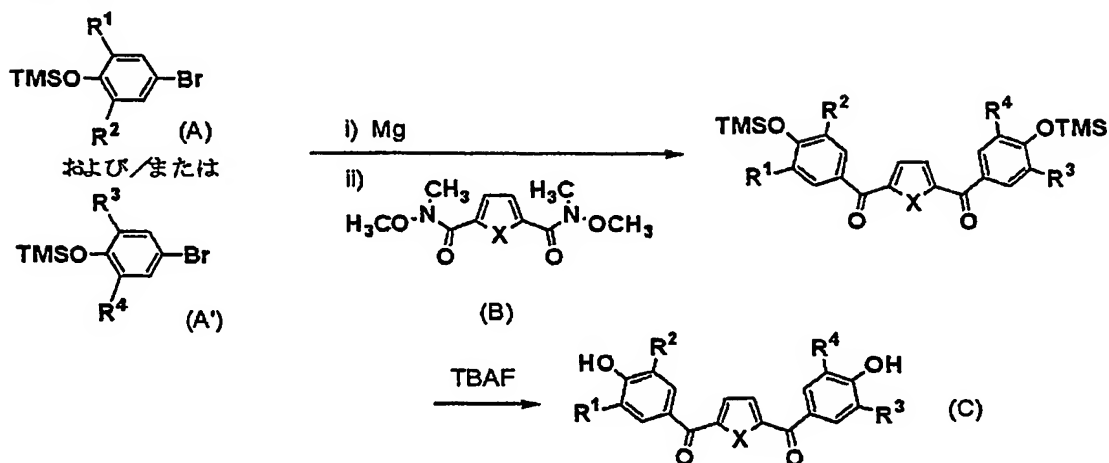
本発明の化合物は、例えば、下記反応式(1)～(3)に従い合成することができる。即ち、まず、下記反応式(1)に示すように、構造式(B')で示される化合物から構造式(B)で示される化合物を合成する。次に、下記反応式(2)に示すように、この構造式(B)で示される化合物を構造式(A)および/または(A')で示される化合物と適当な有機金属試薬(例えば、マグネシウムなど)で反応させて、その後、保護基(TMS:トリメチルシリル基)を取り去ることにより、構造式(C)で示される化合物を合成する。さらに、下記反応式(3)に示すように、この構造式(C)で示される化合物と、構造式(D)および/または(D')で示される化合物との脱水縮合を行った後、適当な触媒(例えば、二酸化鉛(PbO_2)など)で酸化することにより、構造式(I)で示される化合物を合成することができる。なお、下記反応式(2)中の「TBAF」とはフッ化テトラブチルアンモニウムを表す。

【0025】

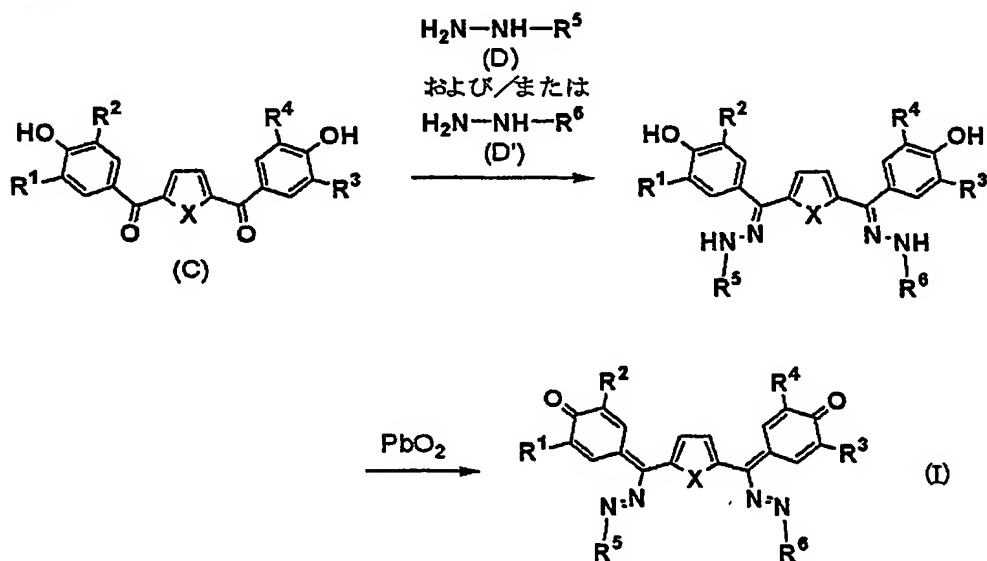
反応式(1)



反応式(2)



反応式(3)



【0026】

以下、本発明の電子写真用感光体の実施の形態について図面を参照しつつ詳細に説明する。

図1および図2は、感光体の各種構成例を示す模式的断面図である。

図1は、いわゆる単層型感光体の一構成例を示しており、導電性基体1上に電荷発生物質と電荷輸送物質とを樹脂バインダ（結着剤）中に分散した単層の感光層2が設けられ、さらに、必要に応じて被覆層（保護層）6が積層されている。この単層型感光体は、電荷発生物質を電荷輸送物質および樹脂バインダを溶解した溶液中に分散せしめ、この分散液を導電性基体上に塗布することによって作製することができる。さらに、必要な場合には被覆層6を塗布形成することができる。

【0027】

図2は、いわゆる積層型感光体の一構成例を示しており、導電性基体1上に、電荷発生物質を主体とする電荷発生層3と、電荷輸送物質を含有する電荷輸送層4とが順次積層された感光層5が設けられている。この積層型感光体は、導電性基体上に電荷発生物質を真空蒸着するか、または、電荷発生物質の粒子を溶剤または樹脂バインダ中に分散して得た分散液を塗布、乾燥して電荷発生層を形成し、次いで、その上に電荷輸送物質および樹脂バインダを溶解した溶液を塗布、乾燥して電荷輸送層を形成することにより作製することができる。

【0028】

また、図示はしていないが、いずれのタイプの感光体においても、導電性基体と感光層との間に下引き層を設けることができる。下引き層は、導電性基体から感光層への不要な電荷の注入防止や、基体表面上の欠陥被覆、感光層の接着性向上等の目的で必要に応じて設けることができ、樹脂を主成分とする層やアルマイト等の酸化皮膜等からなる。

【0029】

なお、本発明のいずれのタイプの感光体も、電荷輸送物質として、前記一般式(I)で示される本発明に係る電子輸送性を有する化合物の少なくとも一種を含有する。

【0030】

以下、本発明の感光体の好適な実施の形態を図2に示す積層型感光体について説明するが、本発明は以下の具体例に限定されるものではない。

【0031】

導電性基体 1 は、感光体の電極としての役目と同時に他の各層の支持体ともなっており、円筒状、板状、フィルム状のいずれでもよく、材質的にはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルなどの金属や、ガラス、樹脂などの上に導電処理を施したものをを用いることができる。

【0032】

電荷発生層 3 は、前述したように電荷発生物質の粒子を樹脂バインダ中に分散させた材料を塗布するか、あるいは、真空蒸着する方法により形成され、光を受容して電荷を発生する。また、その電荷発生効率が高いことと同時に発生した電荷の電荷輸送層 4 への注入性が重要であり、電場依存性が少なく、低電場でも注入の良いことが望ましい。

【0033】

電荷発生物質としては、無金属フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどのフタロシアニン化合物、各種アゾ、キノン、インジゴ、シアニン、スクアリリウム、アズレニウム、ピリリウム化合物などの顔料あるいは染料や、セレンまたはセレン化合物などが用いられ、画像形成に使用される露光光源の光波長領域に応じて好適な物質を選ぶことができる。電荷発生層は電荷発生機能を有すればよいので、その膜厚は電荷発生物質の光吸収係数より決まり、一般的には $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、好適には $2\ \mu\text{m}$ 以下である。さらに、電荷発生層は、電荷発生物質を主体としてこれに電荷輸送物質などを添加して使用することも可能である。

【0034】

電荷発生層 3 用の樹脂バインダとしては、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、塩化ビニル、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ジアリルフタレート樹脂、メタクリル酸エステルの重合体および共重合体などを適宜組み合わせて使用することが可能である。

【0035】

電荷輸送層 4 は、樹脂バインダ中に電荷輸送物質を分散させた塗膜であり、暗所では絶縁体層として感光体の電荷を保持し、光受容時には電荷発生層から注入される電荷を輸送する機能を発揮する。前述したように、本発明においては、かかる電荷輸送物質として、本発明に係る前記一般式 (I) で示される電子輸送性

を有する化合物の少なくとも一種を含有させることが必要であるが、他の電荷輸送物質を含有させてもよい。本発明に係る化合物の好適添加量は、電荷輸送層 4 中に含まれる材料全体に対して、好適には 10～60 重量%であり、より好適には 15～50 重量%である。

【0036】

電荷輸送層 4 用の樹脂バインダとしては、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスチレン、メタクリル酸エステルの重合体および共重合体などを用いることができる。

【0037】

また、感光体を使用する際に使用上障害となるオゾン劣化などを防止する目的で、電荷輸送層 4 にアミン系、フェノール系、硫黄系、亜リン酸エステル系、リン系などの酸化防止剤を含有させることも可能である。

【0038】

図 1 に示す被覆層 6 は、暗所ではコロナ放電の電荷を受容して保持する機能を有しており、かつ、感光層が感応する光を透過する性能を有し、露光時に光を透過して感光層に到達させ、発生した電荷の注入を受けて表面電荷を中和消滅させることが必要である。被覆層の材料としては、有機系の材料として、ポリエステル、ポリアミドなどの有機絶縁性皮膜形成材料を適用することができる。また、これら有機材料と、ガラス、SiO₂などの無機材料、さらには金属、金属酸化物などの電気抵抗を低減せしめる材料とを混合して用いることができる。無機系の材料としては、非晶質のケイ素-炭素 (SiC) 複合膜被覆層等の気相成長法によって成膜された層などを適用することができる。被覆層は、上述の通り電荷発生物質の光の吸収極大の波長領域においてできるだけ透明であることが望ましい。

【0039】

被覆層自体の膜厚は、被覆層の配合組成にも依存するが、繰り返し連続使用したとき残留電位が増大するなどの悪影響が出ない範囲で任意に設定することができる。

【0040】

尚、図 1 に示す単層型感光体の場合においても、前記一般式 (I) で示される本発明に係る電子輸送性を有する化合物の少なくとも一種を感光層 2 中に含有させることが必要であるが、その他の材料等は、上述の積層型感光体と同様のものを用いることができ、特に制限されるものではない。好適には、電荷輸送物質として前記一般式 (I) の化合物と共に、正孔輸送物質を含有させる。正孔輸送物質としては、ベンジジン誘導体やトリフェニルアミン誘導体などが好ましい。この場合、これらの好適添加量としては、感光層形成塗膜中に含まれる材料全体に対して、本発明に係る化合物については好適には 10～60 重量%であり、より好適には 15～50 重量%であり、正孔輸送物質については好適には 10～60 重量%であり、より好適には 20～50 重量%である。

【0041】

また、感光体の表面層（被覆層を設けた場合には被覆層、被覆層を設けない場合には最外側にあたる感光層）には、レベリング材として、シリコンオイルを添加したり、潤滑性を付与する等の目的で、シリコンオイル、四フッ化エチレン等のフッ素樹脂微粒子、シリコン樹脂微粒子、フッ素系クシ型グラフトポリマー等のシリコンやフッ素を含有するポリマーを含有させることが可能である。

【0042】

【実施例】

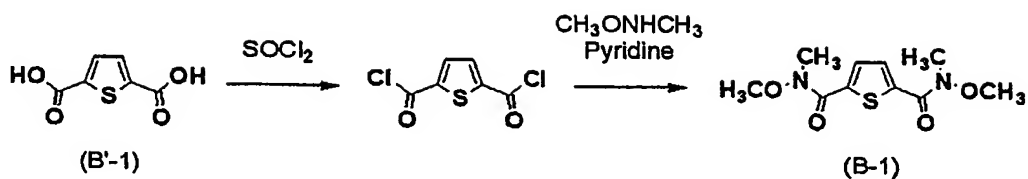
以下、本発明の実施例について説明する。

合成実施例 1：前記具体例 (I-3) の化合物の合成

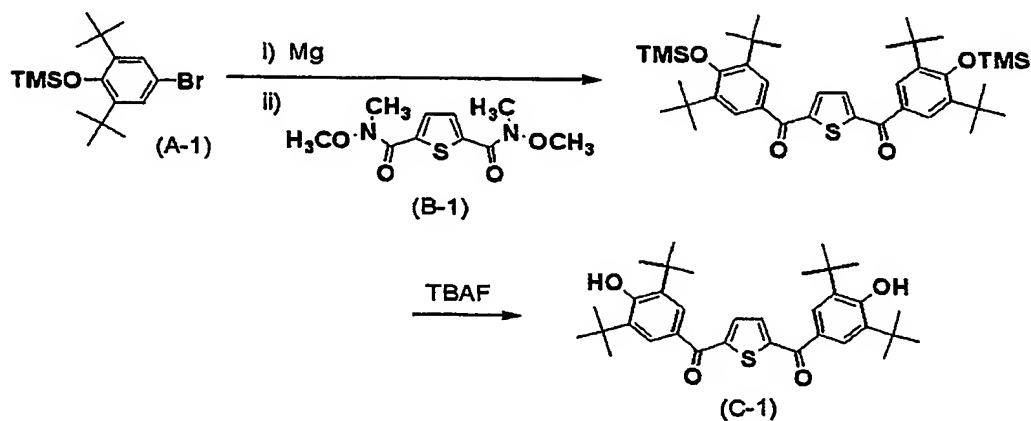
下記反応式 (1-1) ～ (3-1) に従い、前記具体例 (I-3) で示される化合物を合成した。

【0043】

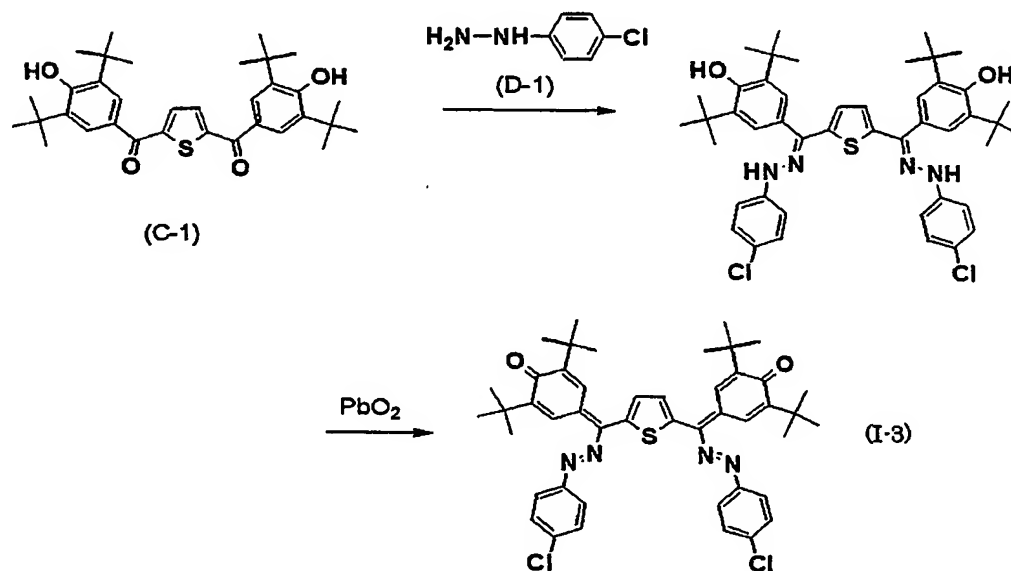
反応式(1-1)



反応式(2-1)



反応式(3-1)



【0044】

①チオフェンジカルボン酸（上記構造式(B'-1)）100mmol（17.2g）に塩化チオニル250mmol（29.8g）を加えて、加熱還流した。その後、過剰の塩化チオニルを減圧下で留去し、オイル状物質を得た。この化合

物とN, O-ジメチルヒドロキシアミン塩酸塩 200 mmol (19.5 g) のジクロロメタン溶液に、室温、窒素雰囲気下で、ピリジン 600 mmol (47.5 g) を室温で加えて2時間攪拌した。その後、塩酸水へ注ぎ、ジクロロメタンで抽出し濃縮することにより、粗生成物として、収量 21.1 g (81.7%) で上記構造式 (B-1) で表される化合物を得た。

【0045】

②次に、上記構造式 (B-1) で表される化合物 30 mmol (7.75 g) の THF 溶液に、マグネシウム 99 mmol (2.41 g) と、4-ブromo-2,6-ジ-tert-ブチル-1-(トリメチルシロキシ) ベンゼン (A-1) 90 mmol (32.2 g) の THF 溶液より調整した Grignard 試薬を滴下し、室温で3時間攪拌した。その後、少量の 1N 塩酸水溶液を加えて反応を終了させた。さらに、1.0M フッ化テトラブチルアンモニウム THF 溶液 (TBAF) 90 mmol (90 ml) を加えて攪拌した後、塩酸水へ注ぎ、ジクロロメタンで抽出し濃縮することにより、粗生成物として、収量 8.12 g (49.2%) で前記構造式 (C-1) で表される化合物を得た。

【0046】

③さらに、上記構造式 (C-1) で表される化合物 10 mmol (5.48 g)、p-クロロフェニルヒドラジン塩酸塩 (前記構造式 (D-1)) 30 mmol (5.37 g) をピリジンとエタノール混合液に溶解し、加熱還流した。反応液を塩酸水に注ぎ、ジクロロメタンで抽出して、濃縮した。その後、カラムクロマトグラフィーで精製することにより、粗生成物を得た。

【0047】

④上記粗生成物のクロロホルムに、室温で、二酸化鉛 (PbO_2) 30 mmol (7.18 g) を加えて攪拌した。残渣をろ別した後、反応液を濃縮して得られた固形分をヘキサンで再結晶することにより、前記構造式 (I-3) で表される化合物を得た。収量 4.9 g (収率 61.7%)、MS m/z 792 (M^+) であった。なお、全収率は 24.8% であった。この構造式 (I-3) の化合物の IR スペクトルを図 3 に、 1H -NMR スペクトルを図 4 に、夫々示す。

【0048】

合成実施例 2: 前記具体例 (I-5) の化合物の合成

合成実施例 1 で用いた 4-クロロフェニルヒドラジンを 3, 5-ジクロロフェニルヒドラジンに代えた以外は、合成実施例 1 と同様の操作を行い、前記構造式 (I-5) で表される化合物を得た。全収率 18.9%、MS m/z 860 (M⁺) であった。この構造式 (I-5) の化合物の IR スペクトルを図 5 に、¹H-NMR スペクトルを図 6 に、夫々示す。

【0049】

なお、上記合成実施例で用いた 4-ブromo-2, 6-ジ-tert-ブチル-1-(トリメチルシロキシ)ベンゼン (前記構造式 (A-1)) は、例えば、前記特許文献 15 等に記載の公知の方法によって合成することができる。

【0050】

感光体実施例 1

アルミニウム板およびアルミニウム素管上に、夫々、可溶性ナイロン (アミラン CM8000: 東レ (株) 製) 3 重量部、メタノール/塩化メチレン混合溶剤 (5/5) 97 重量部の組成の下引き層溶液を浸漬塗工し、100℃で60分乾燥して、膜厚 0.3 μm の下引き層を形成した。

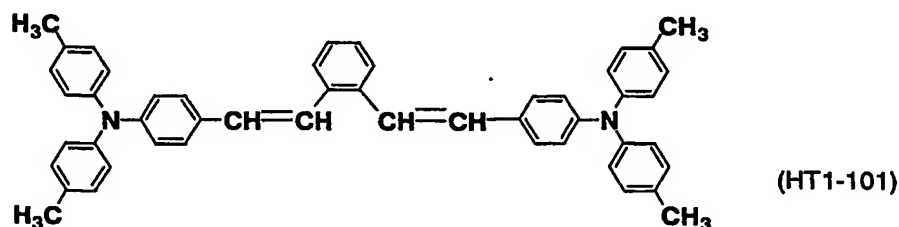
【0051】

次に、この下引き層上に、以下の組成の単層型感光層分散液を浸漬塗工し、100℃で60分乾燥して、膜厚 25 μm の単層型感光層を形成した。

電荷発生物質: X 型無金属フタロシアニン 0.3 重量部

(特開 2001-228637 号公報中の図 2 参照)

正孔輸送物質: 下記構造式 (HT1-101)、



で示されるトリフェニルアミン化合物

7 重量部

(特開 2000-314969 号公報中の (HT1-101))

電子輸送物質: 前記構造式 (I-3) で示される化合物

3 重量部

酸化防止剤 : 3, 5-ジ-tert-4-ヒドロキシトルエン (BHT)
(東京化成工業 (株) 製) 1 重量部
シリコンオイル: KF-50 (信越化学工業 (株) 製) 0.01 重量部
バインダー樹脂: ビスフェノール Z 型ポリカーボネート樹脂
(パンライト TS2020: 帝人化成 (株) 製) 10 重量部
(特開 2000-314969 号公報中の (BD1-1))
塩化メチレン 100 重量部

以上のようにして電子写真用感光体を作製した。

【0052】

感光体実施例 2

感光体実施例 1 で使用した感光層分散液の組成のうち、電子輸送物質としての前記構造式 (I-3) で示される化合物 3 重量部を、前記構造式 (I-5) で示される化合物 3 重量部に代えた以外は感光体実施例 1 と同様にして、単層型感光体を作製した。

【0053】

感光体実施例 3

感光体実施例 1 で使用した感光層分散液の組成のうち、電子輸送物質としての前記構造式 (I-3) で示される化合物 3 重量部を、前記構造式 (I-26) で示される化合物 3 重量部に代えた以外は感光体実施例 1 と同様にして、単層型感光体を作製した。

【0054】

感光体実施例 4

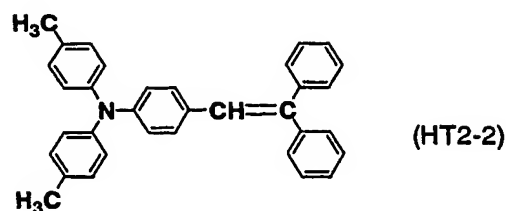
感光体実施例 1 で使用した感光層分散液の組成のうち、電子輸送物質としての前記構造式 (I-3) で示される化合物 3 重量部を、前記構造式 (I-30) で示される化合物 3 重量部に代えた以外は感光体実施例 1 と同様にして、単層型感光体を作製した。

【0055】

感光体実施例 5

感光体実施例 1 で使用した感光層分散液の組成のうち、正孔輸送物質としての

前記構造式 (HT1-101) で示されるトリフェニルアミン化合物 7 重量部を
下記構造式 (HT2-2)、

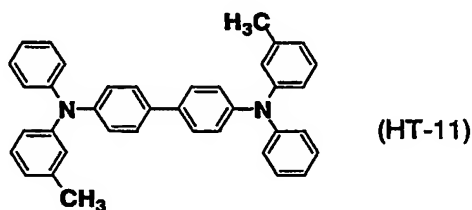


で示されるスチリル化合物 (特開 2000-314969 号公報中の (HT2-2)) 7 重量部に代えた以外は感光体実施例 1 と同様にして、単層型感光体を作製した。

【0056】

感光体実施例 6

感光体実施例 1 で使用した感光層分散液の組成のうち、正孔輸送物質としての前記構造式 (HT1-101) で示されるトリフェニルアミン化合物 7 重量部を下記構造式 (HT-11)、



で示されるベンジジン誘導体 (特開 2000-314969 号公報中の (HT-11)) 7 重量部に代えた以外は感光体実施例 1 と同様にして、単層型感光体を作製した。

【0057】

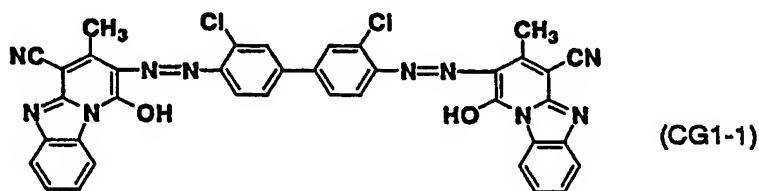
感光体実施例 7

感光体実施例 1 で使用した感光層分散液の組成のうち、電荷発生物質としての X 型無金属フタロシアニン 0.3 重量部を、Y 型チタニルフタロシアニン (特開 2001-228637 号公報中の図 4 参照) 0.2 重量部に代えた以外は感光体実施例 1 と同様にして、単層型感光体を作製した。

【0058】

感光体実施例 8

感光体実施例 1 で使用した感光層分散液の組成のうち、電荷発生物質としての X 型無金属フタロシアニン 0.3 重量部を、下記式 (CG1-1)、

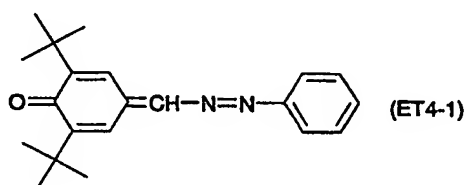


で示されるビスアゾ顔料に代えた以外は感光体実施例 1 と同様にして、単層型感光体を作製した。

【0059】

感光体比較例 1

感光体実施例 1 で使用した感光層分散液の組成のうち、電子輸送物質としての前記構造式 (I-3) で示される化合物 3 重量部を、下記構造式 (ET4-1)



(特開 2000-314969 号公報中の (ET4-1)) で示される化合物 3 重量部に代えた以外は感光体実施例 1 と同様にして、単層型感光体を作製した。

【0060】

感光体実施例 1 ～ 8 および感光体比較例 1 の感光体の評価

電気特性評価用として板状感光体を用いて、(株)川口電機製作所製 静電複写紙試験装置 EPA-8100 にて評価を行った。

まず、温度 23℃、湿度 45% の環境下で、暗所にて表面電位を約 +600V になるように帯電させ、その後露光までの 5 秒間の表面電位の保持率を次式より求めた。

$$\text{保持率 } V_{k5} (\%) = (V_5 / V_0) \times 100$$

V_0 : 帯電直後の表面電位

V_5 : 5 秒後 (露光開始時) の表面電位

【0061】

次に、同様に表面電位を +600 V にして、ハロゲンランプの光をフィルターにて 780 nm に分光した $1.0 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の単色光を 5 秒間露光して、表面電位が半分 (+300 V) になるのに要する露光量を感度 $E_{1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$) として求め、露光後 5 秒後の表面電位を残留電位 V_r (V) として求めた。この評価結果を下記の表 1 中に示す。

【0062】

【表 1】

	保持率 V_{k5} (%)	感度 $E_{1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	残留電位 V_r (V)
感光体実施例 1	85.6	0.29	24
感光体実施例 2	82.2	0.37	31
感光体実施例 3	83.5	0.35	33
感光体実施例 4	84.4	0.40	39
感光体実施例 5	81.5	0.32	36
感光体実施例 6	80.9	0.33	38
感光体実施例 7	83.9	0.31	28
感光体実施例 8*)	82.7	0.49	54
感光体比較例 1	80.3	0.53	84

*) 実施例 8 のみは露光光 550 nm を用いた。

【0063】

また、実際の印字による耐久性の評価として、ドラム状感光体 (30 mm ϕ) を用いた。各ドラム状感光体をブラザー工業 (株) 製 レーザープリンター HL-1240 に装着し、温度 22℃、湿度 44% の環境下で、黒ベタ画像、白ベタ画像、ハーフトーン画像を印刷した。続いて、印字率約 5% の画像を 5 千枚印刷し、その後再び、黒ベタ画像、白ベタ画像、ハーフトーン画像を印刷して、5 千

枚印字後の画像評価を行った。

【0064】

結果として、感光体実施例1～8の感光体は、初期画像および5千枚後の画像の双方において、良好な画像が得られた。

【0065】

なお、感光体実施例8については、使用したレーザープリンターのレーザー波長域(780nm付近)に十分な感度を有しておらず、このレーザープリンターには不向きであることがわかった。

【0066】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、電子輸送性に優れた化合物を得ることができ、この化合物を電子写真用感光体等の有機化合物を用いた電子デバイスに適用することにより、電気特性等を向上することができる。また、本発明によれば、導電性基体上に設けた感光層中に電荷輸送物質としてこの化合物を用いたことにより、正帯電において高感度で電気特性に優れた感光体を得ることが可能となった。また、電荷発生物質は露光光源の種類に対応して好適な物質を選ぶことができ、フタロシアニン化合物、スクアリリウム化合物、ビスアゾ化合物などを用いることにより、半導体レーザープリンターや複写機に使用可能な感光体を得ることができる。さらに、必要に応じて表面に被覆層を設置して耐久性を向上することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

単層型電子写真用感光体を示す概念的断面図である。

【図2】

積層型電子写真用感光体を示す概念的断面図である。

【図3】

構造式(I-3)で示される化合物のIRスペクトルである。

【図4】

構造式(I-3)で示される化合物の¹H-NMRスペクトルである。

【図 5】

構造式 (I-5) で示される化合物の IR スペクトルである。

【図 6】

構造式 (I-5) で示される化合物の ^1H -NMR スペクトルである。

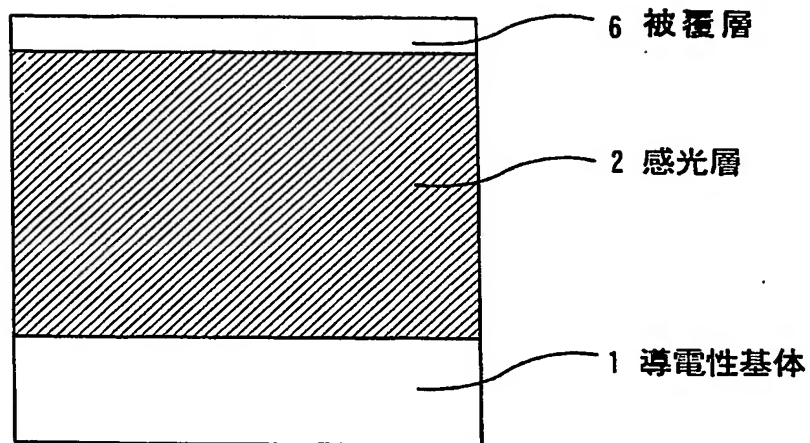
【符号の説明】

- 1 導電性基体
- 2 感光層
- 3 電荷発生層
- 4 電荷輸送層
- 5 感光層 (積層)
- 6 被覆層

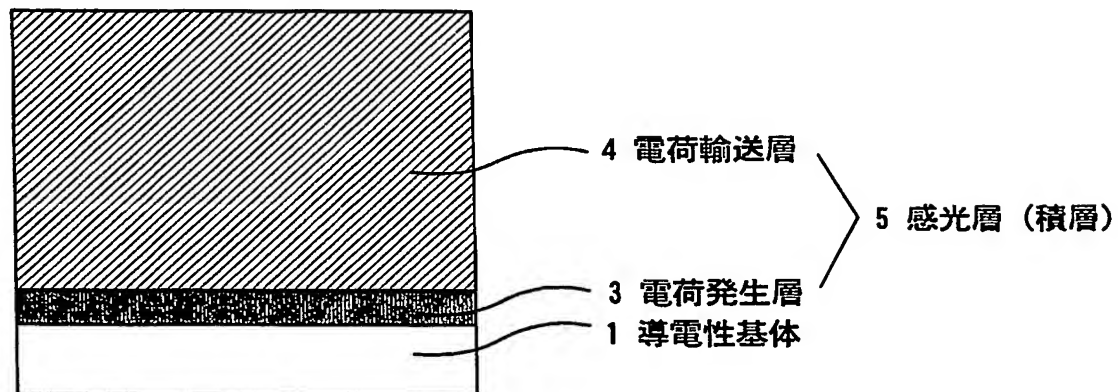
【書類名】

図面

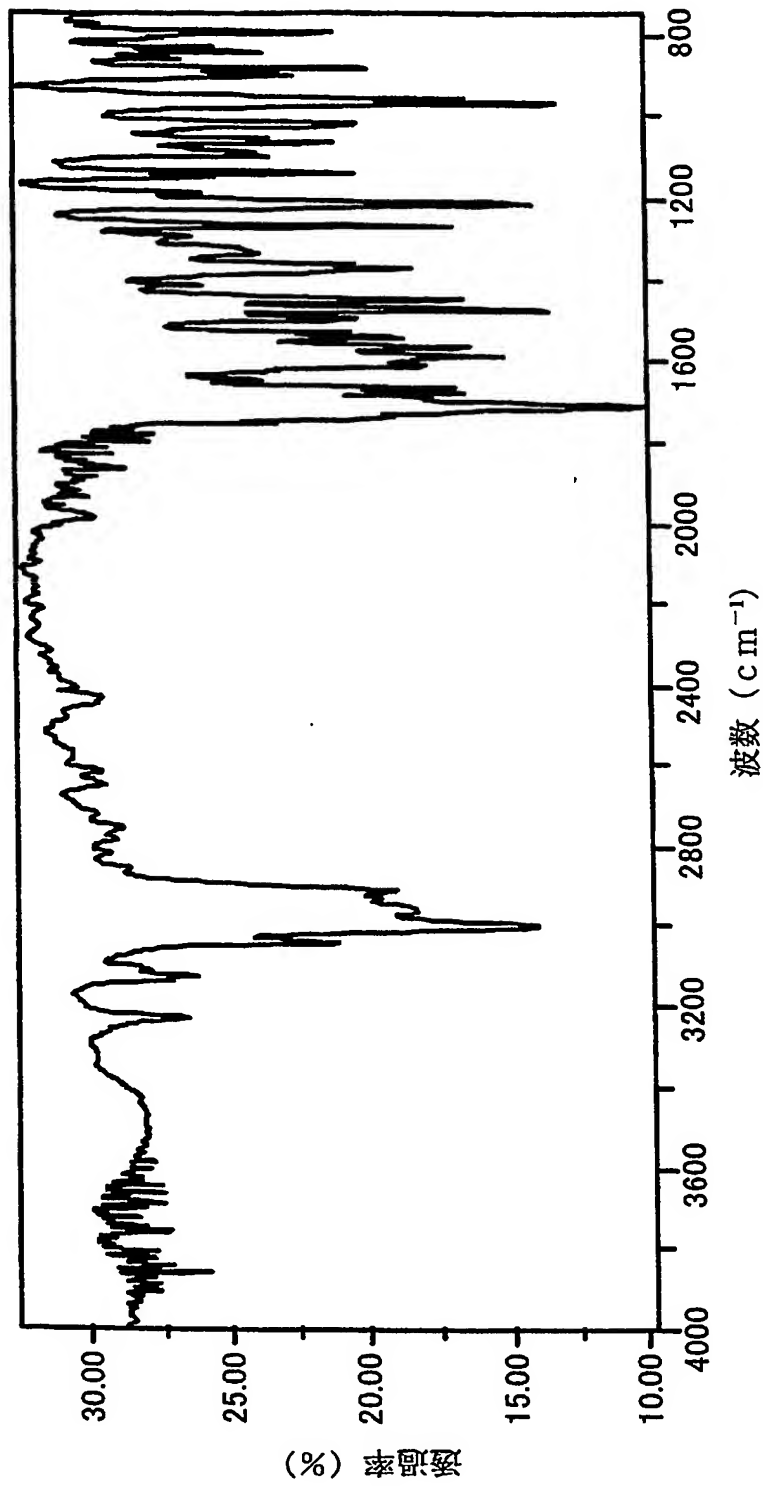
【図 1】



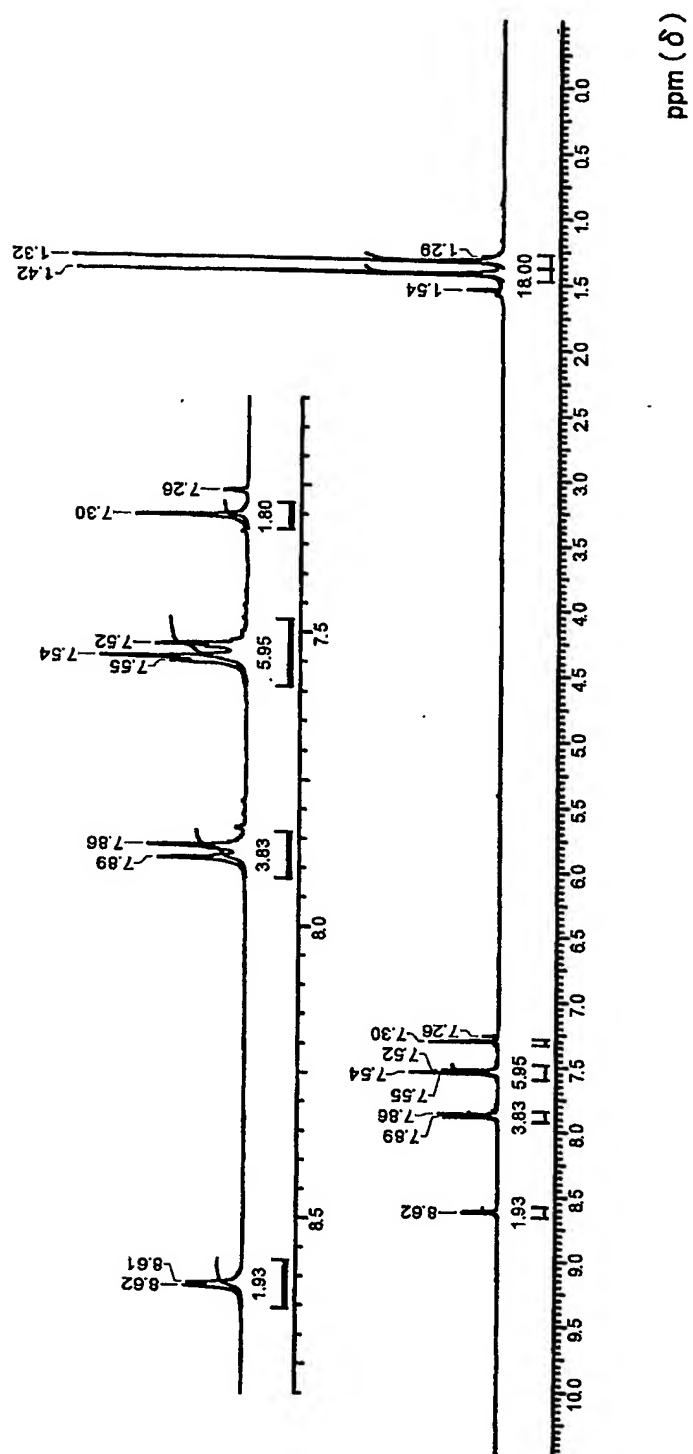
【図 2】



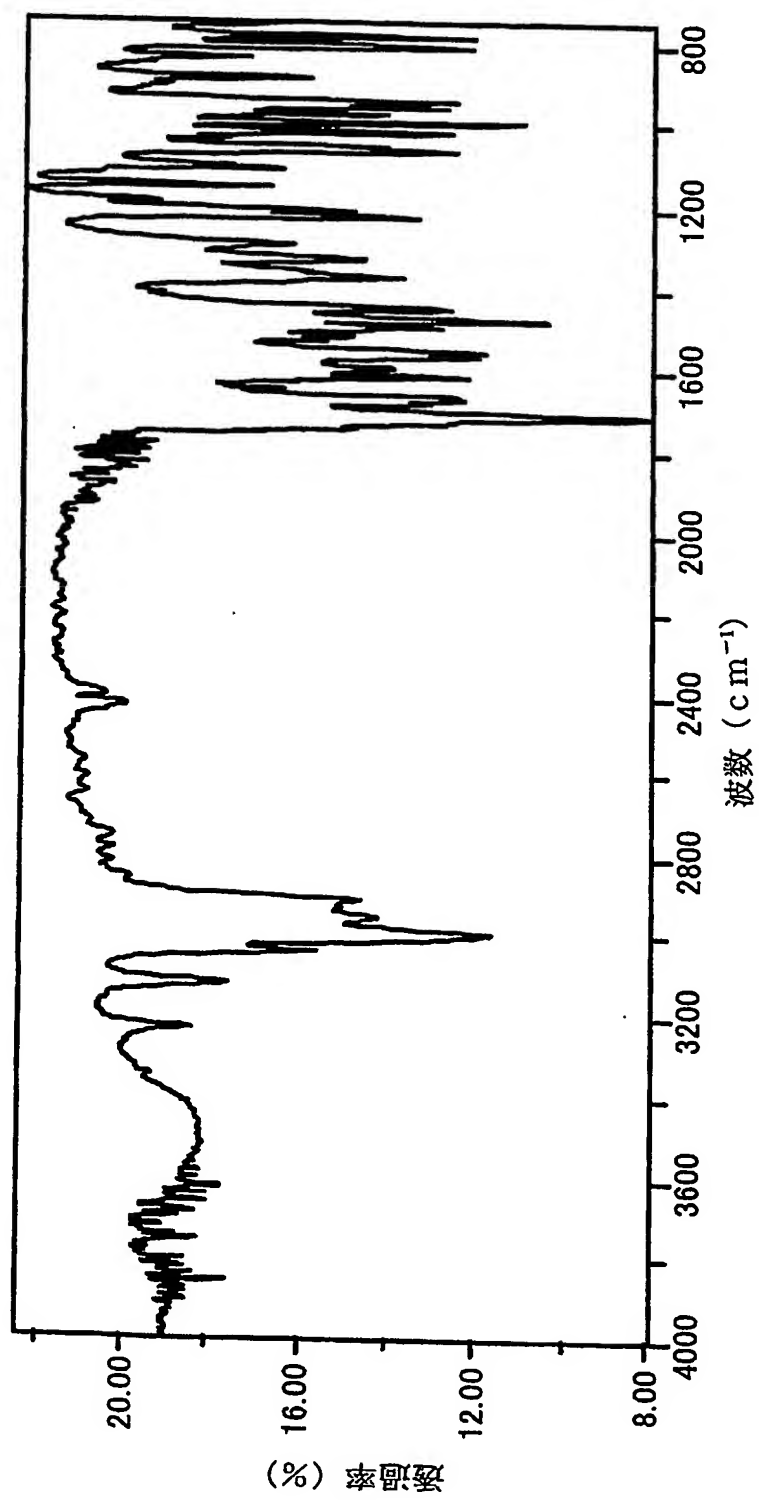
【図 3】



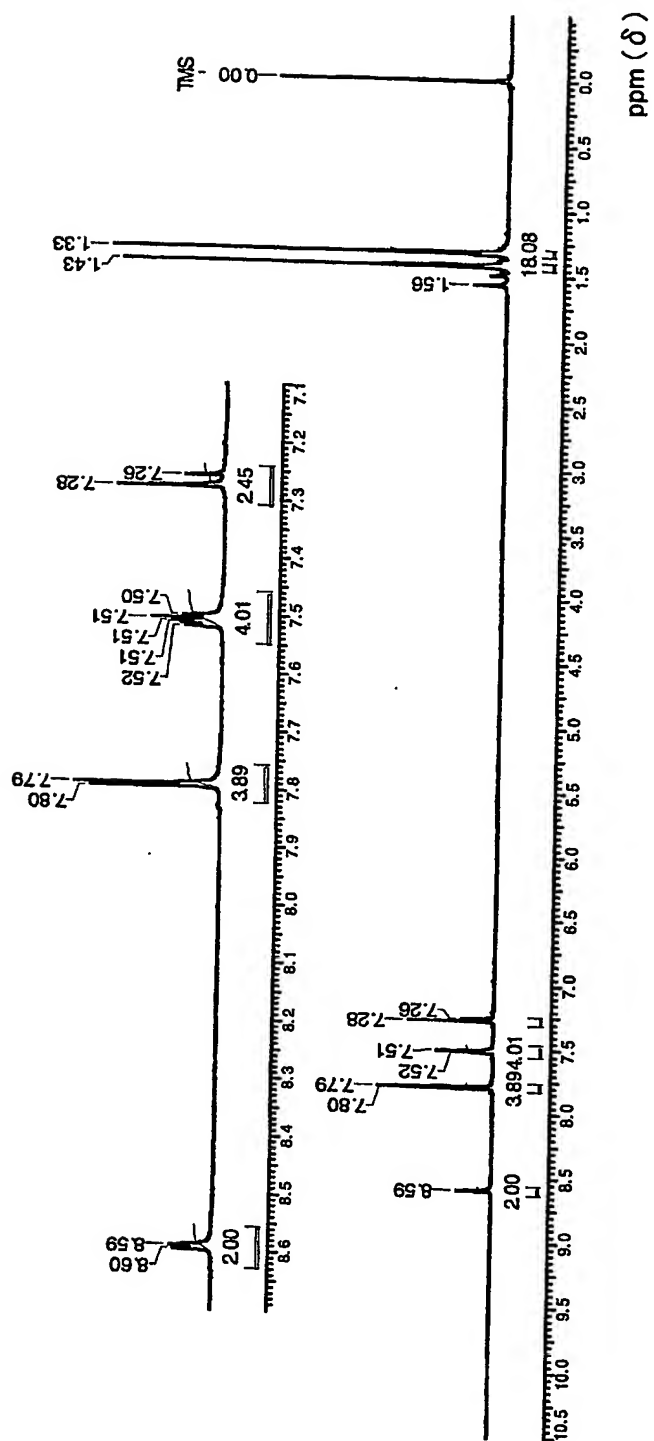
【図 4】



【図5】



【図 6】



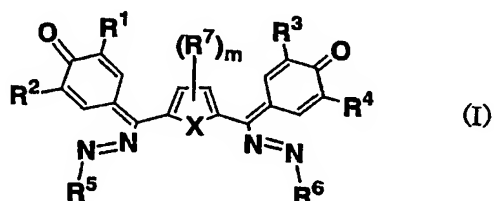
【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 電子写真用感光体用途に有用な電子輸送能に優れた化合物を提供する。また、この化合物を感光層中に電荷輸送物質として用いることにより、高感度な複写機用およびプリンター用の正帯電型電子写真用感光体および電子写真装置を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I)、



(式 (I) 中、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基またはアリール基を表し、 R^5 および R^6 はアリール基または複素環基を表し、 R^7 は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を表し、 X は硫黄原子または酸素原子を表し、 m は 0 ～ 2 の整数を表し、置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、アリール基、炭素数 1 ～ 6 のハロゲン化アルキル基または炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基を表す) で示される構造を有する新規キノン化合物、それを用いた電子写真用感光体および電子写真装置である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-190022
受付番号	50301101421
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成15年 7月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 7月 2日

特願 2003-190022

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[399045008]

1. 変更年月日

1999年 7月19日

[変更理由]

新規登録

住所

長野県松本市筑摩四丁目18番1号

氏名

富士電機画像デバイス株式会社